

# $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ 示踪研究平流层-对流层输送对青藏高原冬春季近地面 $\text{O}_3$ 的影响

郑向东<sup>①</sup>, 沈承德<sup>②④</sup>, 万国江<sup>③</sup>, 刘克新<sup>④</sup>, 汤洁<sup>①</sup>, 徐晓斌<sup>①</sup>

① 中国气象科学研究院, 北京 100081;

② 中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学和地球化学重点实验室, 广州 510640;

③ 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

④ 北京大学核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871

E-mail: zhengxd@cma.gov.cn

2010-07-07 收稿, 2010-09-19 接受

国家自然科学基金资助项目(40575013, 40175032, 40830102)

**摘要**  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  比值是平流层敏感示踪物. 根据 2005 年 10 月~2006 年 5 月青海瓦里关山中国全球大气本底观测站(36.287°N, 101.898°E, 3810 m a.s.l.)近地面  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  测量, 调查平流层-对流层输送及其对青藏高原近地面  $\text{O}_3$  的影响. 结果表明, 平流层向下输送影响在冬季弱, 冬末到春季中期(2月中旬~4月中旬)显著增强并以近地面  $\text{O}_3$  浓度,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^7\text{Be}$  和  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  均显著增加为特点, 而春季后期(4月下旬~5月中旬)则又减弱. 近地面  $\text{O}_3$  的增加主要来自随着太阳辐射季节性增强的对流层光化学  $\text{O}_3$  反应生成的贡献.

## 关键词

$^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  比值

平流层-对流层输送

近地面  $\text{O}_3$

瓦里关

$^{10}\text{Be}$ ,  $^7\text{Be}$  是宇宙射线与大气中的 O 和 N 原子核反应后裂变的产物, 主要产于平流层和对流层上层.  $^{10}\text{Be}$ ,  $^7\text{Be}$  一旦生成后则很快被亚微米级的气溶胶粒子吸附而驻存大气中.  $^7\text{Be}$  作为高层大气向下输送的示踪研究方法自 20 世纪 60 年代以后已建立起来, 而  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  作为平流层示踪物则是 Raisbeck 等人<sup>[1]</sup>在 1981 年首先提出.  $^{10}\text{Be}$  的半衰期(1.5 Ma)远高于  $^7\text{Be}$  (53 d), 而平流层中气溶胶颗粒的平均寿命又长(1.5 a), 因此, 尽管平流层  $^{10}\text{Be}$  初级产率低于  $^7\text{Be}$ , 但  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  比值随着  $^7\text{Be}$  在平流层的衰变(甚至达到期久平衡状态下)会保持较高的值.  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  并不受对流层气溶胶湿沉降的影响, 这使得在对流层或近地面的  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  比值成为比  $^{10}\text{Be}$  或  $^7\text{Be}$  更为敏感的平流层示踪物.  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  比值作为平流层的示踪物已在北极、Alps 站点开展的  $\text{O}_3$  与平流层-对流层相互交换研究中得到了有效的应用<sup>[2,3]</sup>. 通过飞机采样的气溶胶样品分析, Jordan 等人<sup>[4]</sup>报道不同区域纬度地区对

流层和平流层低层气溶胶样品中的  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  值的分布状况. 但总体来说, 由于  $^{10}\text{Be}$  被加速器质谱仪(AMS)测量所需的样品靶的准备和测量比较复杂, 公开报道大气气溶胶中测量  $^{10}\text{Be}$  工作仍有限, 相关工作主要在古气候研究领域. 沈承德等人<sup>[5]</sup>曾在北京、宁波地区开展短期大气尘降样品中的  $^{10}\text{Be}$  测定工作, 而我国较完整地开展大气中  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  比值观测至今未有报道.

对流层  $\text{O}_3$  因为氧化性和温室效应而成为一种重要的痕量气体. 对流层化学反应生成和直接/间接的平流层向对流层输送是对流层  $\text{O}_3$  来源. 但这两种源对  $\text{O}_3$  的贡献如何仍有较多的争论, 尤其是北半球春季近地面  $\text{O}_3$  的增加现象<sup>[6]</sup>. 从大气环流的角度来看, 春季全球性 Brewer-Dobson 环流下沉支流(表现为平流层-对流层输送)的加强使得平流层向下输送的  $\text{O}_3$  增加, 从而贡献近地面  $\text{O}_3$  的上升<sup>[7]</sup>; 而从大气化学角度来看, 冬季大量的  $\text{NO}_x$  等污染物排放贮存在大

**英文版见:** Zheng X D, Shen C D, Wan G J, et al.  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  implies the contribution of Stratosphere-Troposphere transport to the winter-spring surface  $\text{O}_3$  variation observed on the Tibetan Plateau. Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-010-4211-3

气中随着春季太阳辐射的增强,光化学 O<sub>3</sub> 生成反应短期的加强可导致对流层 O<sub>3</sub> 浓度的增加<sup>[8]</sup>.

瓦里关山位于我国青藏高原东北部,是作为亚欧大陆具有代表性的我国全球大气本底观测站. 近地面 O<sub>3</sub> 长期连续观测表明,从冬季到春季 O<sub>3</sub> 是一个增加的过程,最高值在 6 月. 已有的工作对夏季瓦里关山近地面臭氧高值现象给予了解释<sup>[9-13]</sup>,但这些工作均缺乏对冬、春季近地面臭氧变化机制的研究. 本文根据 2005 年 10 月到 2006 年 5 月期间在瓦里关开展的大气气溶胶中 <sup>10</sup>Be, <sup>7</sup>Be 周平均浓度测量结果,利用 <sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be 调查平流层-对流层输送对冬、春季瓦里关山近地面 O<sub>3</sub> 浓度变化的影响.

### 1 观测与数据

大气气溶胶颗粒物 <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb 的测定请见文献<sup>[14]</sup>. 流量大约在 1.3 m<sup>3</sup>/min 的采样器连续采样空气样品 1 周,将大气气溶胶颗粒物聚集到聚丙烯采样膜上,然后将这些样品送往中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室用高纯锗能谱仪器完成 <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb 含量的测定,测量误差在 ±1.4%~±6.4%<sup>[14]</sup>. 近地面 O<sub>3</sub> 是按照世界气象组织(WMO)的标准业务流程操作,用热电公司(TE)的紫外吸收光度法仪器(49C)在线测量,测量精度在 ±2×10<sup>-9</sup> (体积

比)<sup>[15]</sup>. 长期 O<sub>3</sub> 的测量已通过 WMO 所指定的国际实验室的定期严格检验<sup>[16]</sup>.

气溶胶样品完成 <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb 测定之后则被送到中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学和地球化学重点实验室做 <sup>10</sup>Be 测量的准备工作. 具体流程请参考文献<sup>[5,17]</sup>. 主要是样品膜通过浸析、提取等一系列互相交替的过程,将样品中的 <sup>10</sup>Be 转化为以 BeO 形式存贮下来并与金属 Nb 粉充分研磨混合制成可供加速器质谱仪直接测量的 <sup>10</sup>Be 靶,最后在北京大学核物理与核技术国家重点实验室 6 MeV EN tandem AMS 装置上完成对 <sup>10</sup>Be 的测定. 该装置本底为 6×10<sup>-15</sup>, <sup>10</sup>Be 标准采用美国 NIST 标样(<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be = 2.67×10<sup>-11</sup>),测量精度优于 5%<sup>[18]</sup>. 在样品预处理和最后完成测试过程中, <sup>10</sup>Be 样品的测量的相对误差在 ±5% 以内<sup>[17]</sup>.

### 2 结果与分析

图 1 给出了瓦里关山 2005 年 10 月~2006 年 5 月 <sup>10</sup>Be, <sup>7</sup>Be 和 <sup>210</sup>Pb 周浓度变化. 考虑到降水的湿清除是这些同位素重要的汇,图 1 还给出了周降水量(柱型图)的及出现雾天气的记录. 从图 1 中可以看出, <sup>10</sup>Be 和 <sup>7</sup>Be 变化趋势基本一致. 在 2006 年 2 月中旬以前, <sup>10</sup>Be 浓度始终低于 <sup>7</sup>Be, 但此后 <sup>10</sup>Be 上升接近或超过

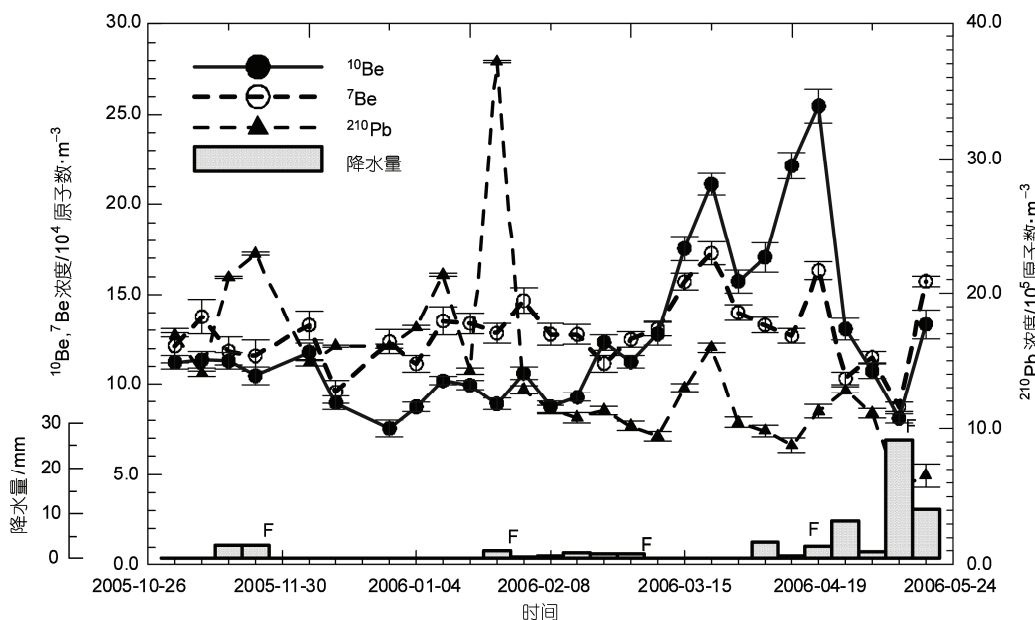


图 1 2005 年 10 月~2006 年 5 月瓦里关山近地面 <sup>10</sup>Be, <sup>7</sup>Be 和 <sup>210</sup>Pb 周浓度以及周降水量(直柱形图)的变化  
图中“F”表示在采样期间出现了有雾的天气现象

了<sup>7</sup>Be的浓度, 而从4月下旬两者开始下降. 周与周之间的<sup>10</sup>Be, <sup>7</sup>Be浓度的变化与降水量和雾所指示的天气过程有一定的联系: Be同位素浓度在两个显著的持续无降水的时间段(2005年12月~2006年2月, 2006年3月中旬~4月下旬)几乎是持续上升的, 但在后一个无降水的时间段, Be同位素浓度显著的上升是平流层向下输送的结果(请见随后分析的<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be的比率). 在有降水期间(2006年4月下旬以后), Be同位素浓度则下降.

<sup>210</sup>Pb是主要来自土壤的排放. 图1显示, <sup>210</sup>Pb并未如Be同位素那样在春季明显增加. 冬季当<sup>210</sup>Pb出现显著增加个例时, <sup>10</sup>Be或<sup>7</sup>Be浓度也没有明显的上升. 这些比较说明了瓦里关大气中的Be同位素浓度的变化受到沙尘或土壤排放的影响很小, 春季浓度持续增加只能是平流层向下增强的缘故. 在持续无降水的时段, <sup>210</sup>Pb与Be同位素均呈现上升过程是因为湿清除太弱的缘故, 而<sup>210</sup>Pb浓度从冬季到春季是呈下降的趋势与降水季节性的增加是有一定联系.

图2给出了近地面O<sub>3</sub>周浓度, <sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be及被认为可以消除沉降影响的<sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb比值变化. 从图2可见, 大致从2006年2月15日~4月下旬, 近地面O<sub>3</sub>上升与<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be一致上升, 这是显著地受到了平流层向对流层输送影响的缘故. 但在最后5个周样品中, 大致从4月下旬开始, <sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be比值明显下降则表明了平流层向对流层输送在减弱, 而近地面O<sub>3</sub>持续上

升则应是对流层光化学反应O<sub>3</sub>生成起主导作用. 这一转变与仅根据<sup>7</sup>Be浓度估算2003年平流层-对流层输送对O<sub>3</sub>贡献的季节变化特征较接近.<sup>7</sup>Be与近地面O<sub>3</sub>观测研究表明, 2003年5月平流层O<sub>3</sub>净向下输送的值相对于该年4和6月是比较小的, 而在该月的O<sub>3</sub>浓度上升是来自对流层光化学的贡献<sup>[19]</sup>.

尽管通过<sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb高比值解释了高层大气向下输送对瓦里关近地面O<sub>3</sub>浓度变化的影响<sup>[12,13]</sup>, 但从图2可以看出, 最后4个样品的<sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb与<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be的示踪有着明显物理意义上的差异. 显然, 以持续增加的<sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb来示踪高层大气向下输送增强是不合适的, 这是因为<sup>210</sup>Pb与<sup>7</sup>Be(或<sup>10</sup>Be)源的差异使<sup>210</sup>Pb比Be同位素更易受到湿沉降的影响<sup>[20]</sup>, 这导致春季后期甚至整个夏季<sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb偏高. 但平流层-对流层向下输送过程增强的现象并未发生.

表1给出了瓦里关山地区的<sup>10</sup>Be以及<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be和其他站点的比较. 研究表明瓦里关山<sup>7</sup>Be浓度比在同纬度的站点或相同高度的高山站都高<sup>[23]</sup>. 从表1也可以看出瓦里关的<sup>10</sup>Be浓度也具备高值特点. 但是, <sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be比值并不是最高的, 这是瓦里关山所处纬度较低所致. 另外, 尽管瓦里关山的海拔高度比较高, 但<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be的低比值(以及较低的近地面O<sub>3</sub>浓度)显示平流层-对流层输送对青藏高原地区的近地面影响在冬季并不明显, 这与模式的研究结果也是不一

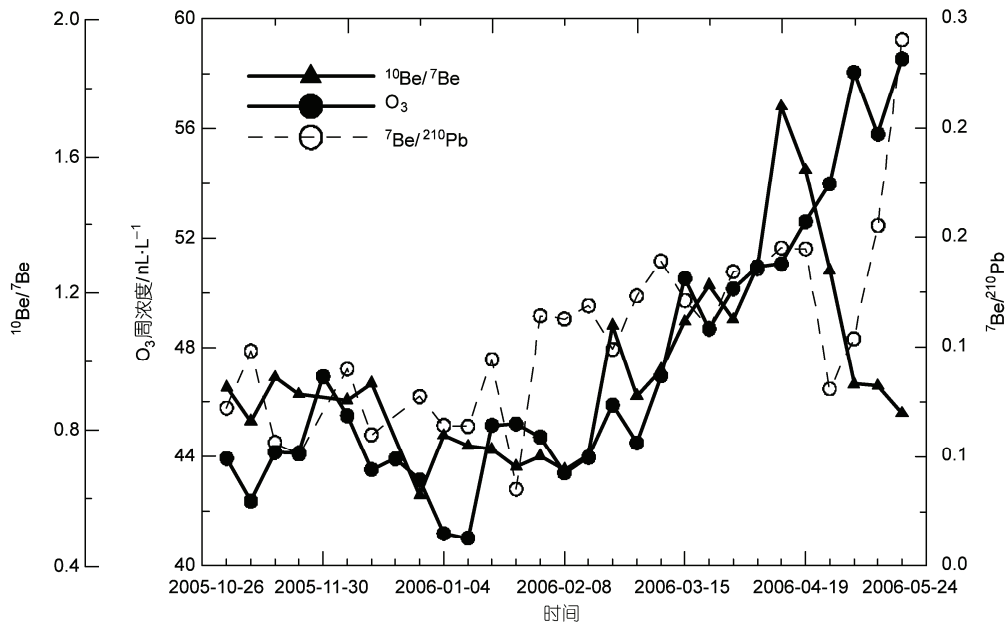


图2 2005年10月~2006年5月瓦里关山近地面<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be, <sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb和O<sub>3</sub>浓度的变化

表1 瓦里关山地区  $^{10}\text{Be}$  以及  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  的比值与其他地点测值的比较

地点或项目名称	地理位置和海拔高度	$^{10}\text{Be}$ ( $10^4$ 原子数 $\cdot\text{m}^{-3}$ )	$^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$
Jungfrauoch	46.533°N, 7.983°E, 3.58 km	5~12 <sup>[3]</sup>	2.0~3.0 <sup>[3]</sup>
Zugspitze	47.416°N, 10.983°E, 2.962 km	3~8 <sup>[3]</sup>	1.5~2.0 <sup>[3]</sup>
Alert	82.5°N, 62.3°W, 海边	0.5~8 <sup>[2]</sup>	1.8~3.4 <sup>[2]</sup>
Ljungbyhed	56.08°N, 13.23°E	0.68~1.55 <sup>[3]</sup>	0.65~0.8 <sup>[3]</sup>
Visby	57.63°N, 18.32°E	1.79~5.43 <sup>[21]</sup>	0.87~1.71 <sup>[21]</sup>
Kiruna	67.84°N, 20.34°E	1.47~1.48 <sup>[21]</sup>	1.05~1.25 <sup>[21]</sup>
南极地区	极点, 2.8 km	3.31~7.33 <sup>[11]</sup>	1.52~1.71 <sup>[11]</sup>
瓦里关(全部样品)	36.287°N, 100.89°E, 3.81 km	7.53~25.4	0.61~1.75
瓦里关(秋、冬季样品)	36.287°N, 100.89°E, 3.81 km	7.53~12.3	0.97~1.11
PEM-B, Flight#17	39°~44°N, 136°~139°E, 对流层	0.9~3.6 <sup>[4]</sup>	0.97~3.82 <sup>[4]</sup>
SONEX, Flight#8	55°~68°N, 5.4°W~11.9°E, 对流层	1.1~126 <sup>[4]</sup>	0.45~1.65 <sup>[4]</sup>
北半球冬季	西太平洋 50°N 以北	—	1.24±0.27 <sup>[22]</sup>
南半球	南大洋 60°S 以南	—	1.92±0.44 <sup>[22]</sup>

致的<sup>[24]</sup>。冬季湿沉降清除非常弱(2005年10月~2006年2月15日, 该站总降水量未超过10.0 mm), 近地面 $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ 高值是高层大气向下输送在近地面边界层高度累积结果。

### 3 讨论

周平均会让短于周尺度的输送过程信号在一定程度上被平滑, 特别是当深平流层-对流层输送(持续仅为1~2 d或更短时<sup>[25]</sup>)出现时。而一周有降水的样品中, 降水出现前、后或正发生的时段里,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^7\text{Be}$ 以及 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ 比值与 $\text{O}_3$ 浓度关系特征也会因周平均而被过滤。因此, 根据天气变化而调整采样时序应有必要。另外, 虽然以气溶胶颗粒为载体<sup>[10]</sup>的 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ 不受沉降过程的影响, 但气态的 $\text{O}_3$ 与气溶胶颗粒在大气中驻留的差别可能影响 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ 对 $\text{O}_3$ 的清晰示踪

信息, 因此, 采用气相的天然核素来示踪高层大气输送对近地面 $\text{O}_3$ 的贡献是一个更好的选择, 如 $\text{CO}_2$ 中的 $^{18}\text{O}$ <sup>[11]</sup>, 而完全产于平流层中 $^{17}\text{O}$ 可能是更值得考虑<sup>[26]</sup>。

### 4 结论

瓦里关山地区 $^{10}\text{Be}$ 和 $^7\text{Be}$ 的浓度在冬、春季总体上高于其他站点值, 但冬季较低的 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ 比值和较低的 $\text{O}_3$ 浓度说明平流层向对流层输送较弱, 对近地面 $\text{O}_3$ 浓度影响小。冬末至春季中期(2月中旬到4月中旬) $^{10}\text{Be}$ 和 $^7\text{Be}$ 浓度以及 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ 比值持续增加, 平流层向对流层输送显著增强, 近地面 $\text{O}_3$ 上升明显受到平流层的影响; 春季后期(本文的4月下旬~5月中旬),  $^{10}\text{Be}$ 和 $^7\text{Be}$ 浓度以及 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ 比值下降、平流层向下输送减弱, 近地面 $\text{O}_3$ 继续上升应是来自对流层光化学反应生成的贡献。

致谢 美国 H. N. Lee 博士提供了现场的采样设备; 中国气象局瓦里关山大气本底站协助了现场的采样工作, 在此表示感谢。

### 参考文献

- 1 Raisbeck G M, Yiou F, Frumoaou M, et al. Cosmogenic  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  as a probe of atmospheric transport processes. *Geophys Res Lett*, 1981, 8: 1015—1018
- 2 Dibb J E, Meeker L D, Finkel R C, et al. Estimation of stratospheric input to the Arctic troposphere:  $^7\text{Be}$  and  $^{10}\text{Be}$  in aerosols at Alert, Canada. *J Geophys Res*, 1994, 99: 12855—12864
- 3 Zanis P, Gerasopoulos E, Priller A, et al. An estimate of the impact of stratosphere-to-troposphere transport(STT) on the lower free tropospheric ozone over the Alps using  $^{10}\text{Be}$  and  $^7\text{Be}$  measurements. *J Geophys Res*, 2003, 108: 8520
- 4 Jordan C E, Dibb J E, Finkel R E.  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  tracer of atmospheric transport and stratosphere-troposphere exchange. *J Geophys Res*, 2003, 108: 4234
- 5 沈承德, 丁平, 王宁, 等. 北京降尘宇宙成因核素  $^{14}\text{C}$  和  $^{10}\text{Be}$  分布特征——祝贺刘东生先生九十华诞. *第四纪研究*, 2007, 27: 919—921
- 6 Vingarzan R. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos Environ*, 2004, 38: 3431—3442

- 7 Levy H, Muhlmann J D, Moxim W J, et al. Tropospheric ozone: The role of transport. *J Geophys Res*, 1985, 90: 3753—3772
- 8 Penkett S A, Brice K A. The spring maximum in photooxidants in the Northern Hemisphere troposphere. *Nature*, 1986, 319: 655—657
- 9 Ma J Z, Zheng X D, Xu X D. Comment on “Why does surface ozone peak in summertime at Wa Liguan?” by Bin Zhu et al. *Geophys Res Lett*, 2005, 32: 01805
- 10 Ding A, Wang T. Influence of stratosphere-to-troposphere exchange on the seasonal cycle of surface ozone at Mount Waliguan in western China. *Geophys Res Lett*, 2006, 33: L03803
- 11 Liang M C, Tang J, Chan C Y, et al. Signature of stratospheric air at the Tibetan Plateau. *Geophys Res Lett*, 2008, 35: L20816
- 12 郑向东, 万国江, 汤洁, 等. 瓦里关山近地面气溶胶中  $^7\text{Be}$  和  $^{210}\text{Pb}$  的观测及其对臭氧浓度变化的示踪. *科学通报*, 2005, 50: 72—76
- 13 Lee H N, Tositti L, Zheng X, et al. Analyses and comparisons of variations of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , and  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  with ozone observations at two Global Atmosphere Watch stations from high mountains. *J Geophys Res*, 2007, 112: D05303
- 14 万国江, 郑向东, Lee H N, 等. 瓦里关山与观风山近地面空气  $^7\text{Be}$  浓度的季节性对比. *地球化学*, 2006, 35: 257—264
- 15 汤洁, 李兴生, 赵玉成, 等. 青海瓦里关山地面臭氧的观测和初步分析. 见: 周秀骥, 编. 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一). 北京: 气象出版社, 1996. 19—29
- 16 Klausen J, Christoph Z, Bringitte B, et al. Uncertainty and bias of surface ozone measurements at selected Global Atmospheric Watch sites. *J Geophys Res*, 2003, 108: ACL17-1—17-11
- 17 Shen C D, Beer J, Ivy-Ochs S, et al.  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$  distribution, and soil production rate in a soil profile of a grassland slope Heshan hilly land, Guangdong. *Radiocarbon*, 2004, 46: 445—454
- 18 Liu K X, Gao H L, Zhou L P, et al. AMS measurements of  $^{10}\text{Be}$  concentration in Chinese loess using PKUAMS. *Nucl Instr Methods Phys Res (B)*, 2004, 223: 168—171
- 19 郑向东, 万国江, 汤洁.  $^7\text{Be}$  和  $^{210}\text{Pb}$  示踪研究瓦里关山站  $\text{O}_3$  和  $\text{CO}_2$  浓度变化. *中国科学: 地球科学*, 2011, 41(出版中)
- 20 Huh C A, Su C C, Shiau L J. Factors controlling temporal and spatial variations of atmospheric deposition of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in northern Taiwan. *J Geophys Res*, 2006, 111: D16304
- 21 Aldahan A, Possnert G, Vintersved I. Atmospheric interactions at northern high latitudes from week Be-isotopes in surface air. *Appl Radiat Isotopes*, 2001, 54: 345—353
- 22 Nagai H, Tada W, Kobayashi T. Production rates of  $^7\text{Be}$  and  $^{10}\text{Be}$  in the atmosphere. *Nucl Instr Methods Phys Res (B)*, 2000, 172: 781—796
- 23 Zheng X D, Wan G J, Chen Z Y, et al. Measurement and Meteorological Analysis of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in Aerosol at Waliguan Observatory. *Adv Atmo Sci*, 2008, 24: 404—416
- 24 Hsu J, Prather M J, Wild O. Diagnosing the stratosphere-to troposphere flux of ozone in a chemistry transport model. *J Geophys Res*, 2005, 110: D19305
- 25 Langford A O, Aikin K C, Eubank C S, et al. Stratospheric contribution to high surface ozone in Colorado during springtime. *Geophys Res Lett*, 2009, 36: L12801
- 26 Thiemens M H, Jackson T, Mauersberger K, et al. Oxygen isotope fractionation in stratospheric  $\text{CO}_2$ . *Geophys Res Lett*, 1991, 18: 669—672